

А. В. Кондаков, О. В. Михайлов, Р. И. Крикуненко

**«ПЕРЕОСАЖДЕНИЕ» ЭЛЕМЕНТНОГО СЕРЕБРА В РЕЗУЛЬТАТЕ
РЕДОКС-ПРОЦЕССА $Ag \rightarrow AgHal \rightarrow Ag$ В СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ
ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МАТРИЦАХ**

Изучены процессы трансформации элементного серебра $Ag \rightarrow AgHal \rightarrow Ag$ в желатин-иммобилизованных матричных имплантатах (Ag-GIM), на первой стадии которых указанные матрицы выдерживаются в водном растворе, содержащем гексацианоферрат(III) и какой-либо галогенид калия, на второй стадии – в водном растворе, содержащем хлорид олова(II) и комплексообразующую добавку, образующую достаточно прочное растворимое координационное соединение с $Ag(I)$. Показано, что в результате подобного двухстадийного процесса имеет место своеобразное «пересаживание» элементного серебра, сопровождаемое изменением окраски полимерного слоя GIM с первоначальной черной на темно-коричневую или кирпично-красную и довольно значительным повышением оптических плотностей Ag-GIM. Представлены некоторые из кинетических кривых $D = f(D^{Ag})$ (D – оптическая плотность Ag-GIM с «пересаживанным» элементным серебром, первоначальная плотность которой составляла D^{Ag}) для различных комплексообразующих добавок.

Введение

Основным регистрирующим материалом в современной промышленной радиографии являются галогенсеребряные фотографические материалы, которые, судя по всему, сохранят свое доминирующее положение на рынке систем регистрации информации еще достаточно длительное время. Одной из значительных проблем указанной отрасли дефектоскопического контроля является то, что вследствие относительно низкой чувствительности $AgHal$ к жесткому ионизирующему излучению для достижения оптимальных значений оптических плотностей изображения детектируемого объекта, образующегося после традиционных операций проявления и фиксирования, требуются весьма значительные дозы экспозиции объекта таким излучением. Указанное обстоятельство существенно снижает оперативность дефектоскопического контроля. Перспективным приемом для решения указанной задачи является использование процессов дополнительной обработки предварительно сформированного на том или ином галогенсеребряном фотоматериале серебряного изображения, в результате чего происходит увеличение его плотности в силу протекающих в фотослое специфических химических процессов. Можно выделить три типа таких процессов [1-3]:

- процессы, в результате реализации которых носителем изображения оказывается только элементное серебро;
- процессы, в результате реализации которых носителем изображения оказывается элементное серебро плюс еще как минимум одно иное химическое соединение;

- процессы, в результате реализации которых носителем изображения оказывается только как минимум одно иное химическое соединение.

Теоретически можно ожидать, что для процессов первого типа качество изображения не только не должно сколько-нибудь существенно ухудшиться, но может даже улучшиться, особенно в том случае, если в результате подобного процесса увеличится степень дисперсности элементного серебра. Любой из таких процессов, однако, по своей сущности есть не что иное, как та или иная комбинация окислительно-восстановительных реакций $\text{Ag} \rightarrow \text{AgHal} \rightarrow \text{Ag}$ и реакций комплексообразования, протекающих в Ag - или AgHal -желатин-иммобилизованных матричных имплантатах (GIM). В связи с этим настоящая статья будет посвящена изучению процесса так называемого «пересаживания» серебра, в рамках которого на первой стадии имеет место трансформация желатин-иммобилизованного элементного серебра (**Ag-Gel**) в желатин-иммобилизованный галогенид серебра(I) (**AgHal-Gel**), а на второй – восстановление последнего обратно в элементное серебро.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований в качестве исходного материала использовали рентгеновскую техническую пленку РТ-1, выпускаемую ОАО «Тасма-холдинг» (Казань), «действующее начало» которой есть не что иное, как AgHal-GIM . Образцы этой пленки размером $20 \times 30 \text{ см}^2$ экспонировали рентгеновским излучением с дозой облучения на 15-м поле сенситометрического клина 0,8 Рентген согласно [4]. Затем их выдерживали в растворе состава (г/л): метол – 2,2; гидрохинон – 8,8; триоксосульфат(IV) натрия – 96,0; триоксокарбонат(IV) натрия – 48,0; бромид калия – 5,0 6 мин при температуре 20°C , промывали проточной водой 2 мин, выдерживали в 25%-ном водном растворе триоксосульфидосульфата(VI) натрия 10 мин при температуре $20\text{--}25^\circ\text{C}$ и промывали проточной водой 15 мин. Первые три из перечисленных стадий проводились при желто-зеленом освещении, завершающая промывка – при естественном освещении. Затем образцы с **Ag-GIM** выдерживали в водном растворе, содержащем (г/л): гексаацетиоферрат(III) калия – 50,0, хлорид, бромид или иодид калия – (10-100), триоксокарбонат(IV) натрия – 60,0 (так называемом «отбеливающем» растворе) 5 мин при 20°C , промывали проточной водой 2 мин и затем обрабатывали водным раствором, содержащим хлорид олова(II) – 50,0, N,N'-этилендиаминтетраацетат натрия – 35,0, гидроксид калия – 50,0 и органическое или же неорганическое соединение, способное образовывать достаточно прочные и хорошо растворимые в воде координационные соединения с Ag(I) – этандиамин-1,2 $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ (этилендиамин, En), 2-аминоэтанол $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (моноэтанолламин, MEA), 3-азапентан-диол-1,5 $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (диэтанолламин, DEA), 3-(2-гидроксиэтил)-3-азапентандиол-1,5 $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (триэтанолламин, TEA), NH_3 и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – (1,0 – 100,0) (так называемом «усиливающем» растворе), в течение 1 мин при 20°C , после чего промывали проточной водой 15 мин и высушивали 2-3 ч при комнатной температуре. На полученных в итоге образцах **Ag-GIM** измеряли значения оптических плотностей «пересаженного» (D) желатин-иммобилизованного серебра, сопоставляли их с оптической плотностью первоначально взятой **Ag-GIM** (D^{Ag}) и по этим данным строили зависимости $D = f(D^{\text{Ag}})$. Примеры таких зависимостей представлены на рис. 1-4. Величины D и D^{Ag} измеряли на фотометре Macbeth TD504 (Kodak, USA) за синим светофильтром с максимумом пропускания при $\lambda = 450 \text{ нм}$.

Используемые в работе препараты имели квалификацию «хч» или «чда». Все растворы готовились на дистиллированной воде.

Результаты и обсуждение

Из представленных на рис. 1-4 данных следует, что в результате реализации вышеуказанного процесса «пересаживания» элементного серебра имеет место весьма существенное увеличение оптической плотности **Ag-GIM** (D) по сравнению с таковой для исходной **Ag-GIM** (D^{Ag}), в некоторых случаях – в 2,5-3,0 раза. Химический анализ изолированного из GIM иммобилизованного вещества свидетельствует о том, что оно практически полностью состоит из элементного серебра, другие же соединения содержатся в нем в

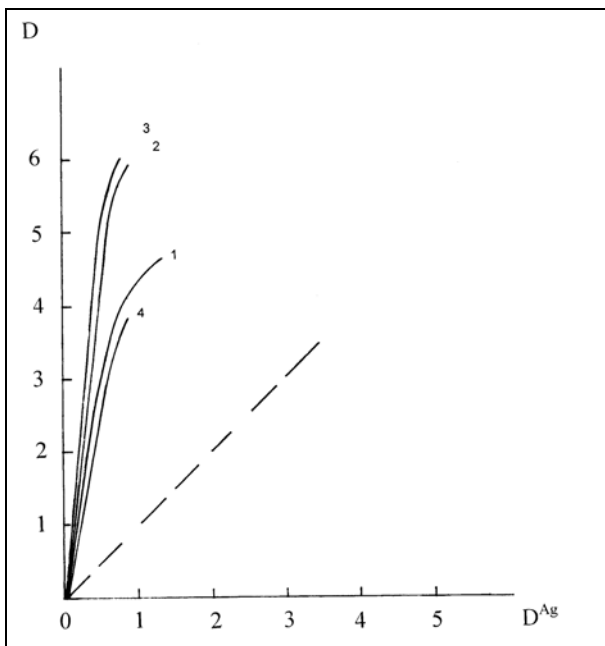


Рис. 1 - Зависимости $D = f(D^{Ag})$ для процесса «пересаживания» элементного серебра с использованием «отбеливающего» раствора, содержащего 50 г/л KCl, и «усиливающего» раствора, содержащего NH_3 в количестве 5,0 г/л (кривая 1), 12,0 г/л (2), 25,0 г/л (3) и 50,0 г/л (4). Штриховой линией показана кривая для первоначальной Ag-GIM

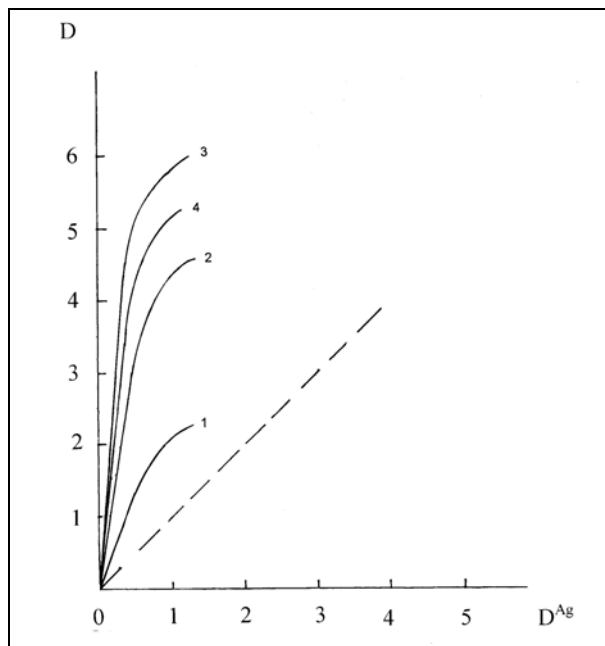


Рис. 2 - Зависимости $D = f(D^{Ag})$ для процесса «пересаживания» элементного серебра с использованием «отбеливающего» раствора, содержащего 50 г/л KBr, и «усиливающего» раствора, содержащего NH_3 в количестве 5,0 г/л (кривая 1), 12,0 г/л (2), 25,0 г/л (3) и 50,0 г/л (4). Штриховой линией показана кривая для первоначальной Ag-GIM

количествах, не превышающих 0,5%. При этом, что характерно, имеет место отчетливо выраженное изменение цвета полимерного слоя GIM от первоначального черного до темно-коричневого или кирпично-красного, а сам этот цвет зависит прежде всего от природы галогенид-иона, присутствующего в соответствующем обрабатывающем растворе: кирпично-красный или красно-коричневый (Cl^-), коричневый или темно-коричневый (Br^-), черно-коричневый (I^-). Обращает на себя внимание и то, что чем сильнее колер Ag-GIM с «пересаживаемым» элементным серебром отличается от серо-черного тона первоначальной серебросодержащей GIM, изображения, тем более значительной оказывается и степень усиления оптической плотности D/D^{Ag} . Заметим, что при одном и том же галогенидном составе «отбеливающего» раствора степень отклонения цвета Ag-GIM, сформировавшейся в результате проведенной выше процедуры, от исходного серо-черного нарастает с ростом концентрации комплексообразующей добавки. Так, при обработке исходной Ag-GIM «отбеливающим» раствором, содержащим бромид калия, и раствором, содержащим этандиамин-1,2, при содержании последнего в растворе 0,1 моль/л Ag-GIM с «пересаживаемым» элементным серебром имеет коричневатый-черный, 0,3 моль/л – черно-коричневый, 1,0 моль/л – красновато-коричневый цвет. То же самое наблюдается и в случае использования других упомянутых здесь комплексообразующих добавок.

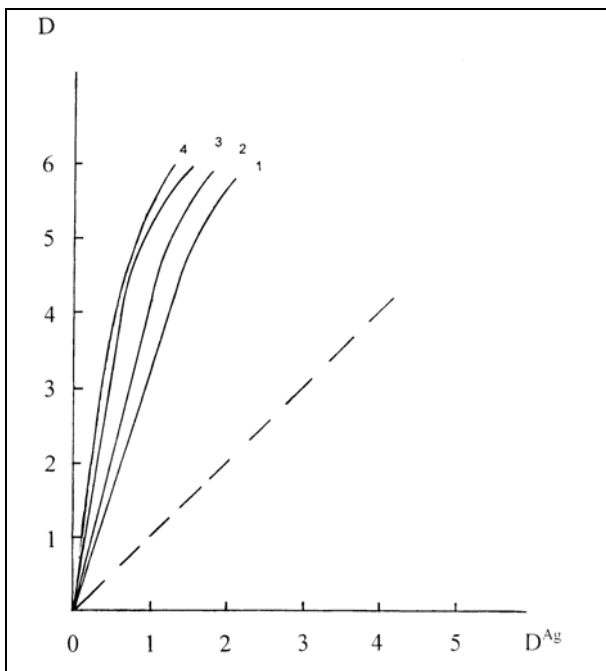


Рис. 3 - Зависимости $D = f(D^{Ag})$ для процесса «пересаживания» элементного серебра с использованием «отбеливающего» раствора, содержащего 50 г/л KI, и «усиливающего» раствора, содержащего NH_3 в количестве 5,0 г/л (кривая 1), 12,0 г/л (2), 25,0 г/л (3) и 50,0 г/л (4). Штриховой линией показана кривая для первоначальной Ag-GIM

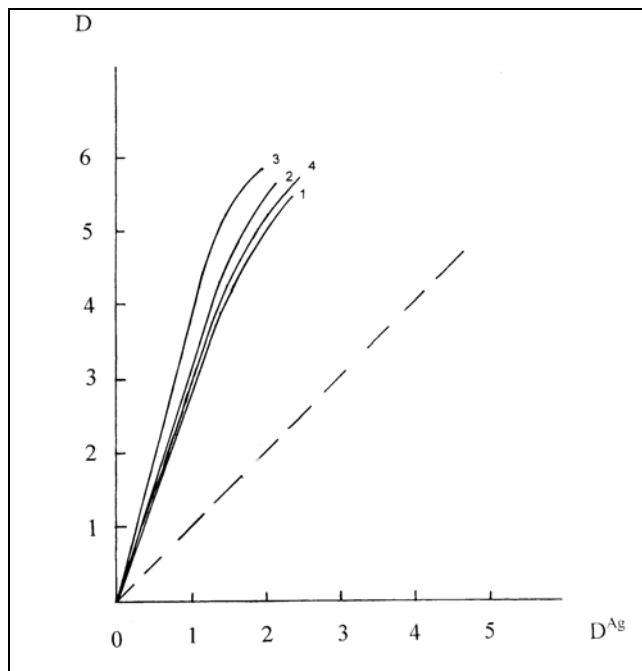
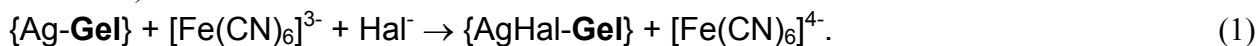


Рис. 4 - Зависимости $D = f(D^{Ag})$ для процесса «пересаживания» элементного серебра с использованием «отбеливающего» раствора, содержащего 50 г/л KI, и «усиливающего» раствора, содержащего $S_2O_3^{2-}$ в количестве 5,0 г/л (кривая 1), 12,0 г/л (2), 25,0 г/л (3) и 50,0 г/л (4). Штриховой линией показана кривая для первоначальной Ag-GIM

Можно предположить, что причина подобной метаморфозы состоит в том, что «пересаженное» элементное серебро содержит две разновидности частиц, первая из которых (с большим размером) образуется в результате восстановления образовавшегося $AgHal$ в глубине GIM, вторая – в результате восстановления *растворимого* координационного соединения $Ag(I)$, образовавшегося при взаимодействии $AgHal$ с соответствующей комплексообразующей добавкой, на границе фаз GIM/обрабатывающий раствор с последующим его осаждением на поверхности полимерного слоя GIM. В нашем случае стадия выдерживания в растворе, содержащем $K_3[Fe(CN)_6]$ и галогенид калия $KHal$, может быть описана брутто-уравнением (1) (в фигурных скобках {...} указаны желатин-иммобилизованные вещества):

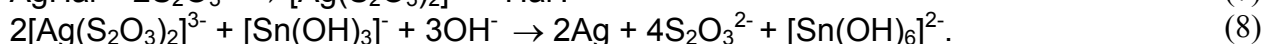
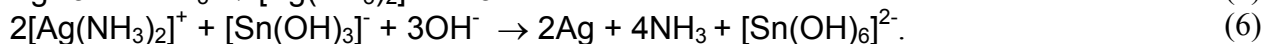
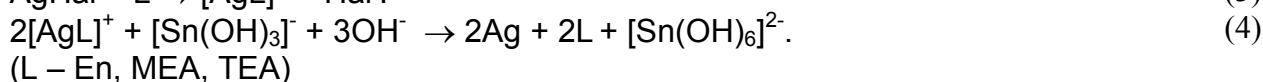


Формирование частиц первой разновидности осуществляется в результате реакции

$$2\{AgHal-Gel\} + [Sn(OH)_3] + 3OH^- \rightarrow 2\{Ag-Gel\} + [Sn(OH)_6]^{2-} + 2Hal^-. \quad (2)$$

Принимая во внимание вышеуказанное относительно природы частиц второй разновидности, а также известный из [5, 6] состав координационных соединений $Ag(I)$ с изучаемыми нами лигандами, можно постулировать, что их формирование из образовавшегося в ходе процесса «интермедиатного» $AgHal$ в случае En, MEA, DEA и TEA осуществля-

ется по брутто-схемам (3-4), в случае аммиака – (5-6), в случае тиосульфат-аниона – (7-8) соответственно:



При этом частицы первой разновидности, судя по всему, имеют степень дисперсности, близкую к таковой для частиц, слагающих первоначальную **Ag-GIM**, и вносят в изображения серо-черные тона, тогда как частицы второй разновидности, имеющие более высокую дисперсность, вносят в изображение красные тона. Свидетельством в пользу такого предположения является то, что **Ag-GIM**, образовавшаяся после обработки в «усиливающем» растворе, не содержащем какой-либо комплексообразующей добавки, имеет такой же серо-черный цвет и практически те же самые оптические плотности, что и первоначальная **Ag-GIM**. С ростом концентрации любого из упомянутых выше лигандов возрастает концентрация образуемых им координационных соединений с **Ag(I)**; соответственно нарастает и количество частиц элементарного серебра, образующегося вследствие восстановления этих соединений гидроксокомплексом **Sn(II)**. В связи с этим можно ожидать, что при использовании одного и того же «отбеливающего» раствора с увеличением концентрации комплексообразующей добавки в «усиливающем» растворе должна постепенно увеличиваться и доля частиц элементарного серебра с большей степенью дисперсности в составе иммобилизованного в **GIM** вещества и как следствие – степень усиления D/D^{Ag} . Экспериментальные данные, представленные на рис. 1-4, находятся в полном согласии с подобным прогнозом. Однако можно ожидать и то, что начиная с некоторой достаточно большой концентрации комплексообразующей добавки в «усиливающем» растворе, несмотря на продолжающееся увеличение концентрации его комплексов с **Ag(I)**, часть образующегося при восстановлении этого комплекса элементарного серебра уже не будет осаждаться на поверхности обрабатываемого фотоматериала, а будет просто выделяться в осадок в самом «усиливающем» растворе. В результате этого дальнейший прирост значений D/D^{Ag} должен прекратиться, и, более того, возможно даже ее понижение. Наличие подобного эффекта следует ожидать прежде всего для того из изучаемых лигандов, который образует наиболее прочные координационные соединения с **Ag(I)**, а именно для $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. И действительно, при введении в восстанавливающий раствор значительных (>5,0 г/л) концентраций $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ наблюдается понижение оптических плотностей **Ag-GIM** с «переосажденным» элементарным серебром по сравнению с таковыми для более низких концентраций данной комплексообразующей добавки, а в целом зависимость степени усиления изображения от концентрации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ проходит через максимум. Аналогичное явление наблюдается также для **En** и NH_3 . При одном и том же составе «отбеливающего» раствора максимальные значения D/D^{Ag} для изучаемых нами лигандов убывает в ряду $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \gg \text{En} \gg \text{NH}_3 \gg \text{МЭА} \gg \text{DEA} \gg \text{ТЭА}$.

Можно ожидать, что с повышением растворимости соединений **Ag(I)**, возникающих при контакте «отбеливающего» раствора с **Ag-GIM**, процесс комплексообразования при

одной и той же концентрации комплексообразующей добавки в «усиливающем» растворе будет выражен все более и более отчетливо. В результате в составе «переосажденного» иммобилизованного серебра должна нарастать и доля частиц элементного серебра второй разновидности и, следовательно, величина D/D^{Ag} . Следовательно при одной и той же концентрации NaI в «отбеливающем» растворе и одном и том же по составу восстанавливающем растворе степень усиления в ряду $Cl^- - Br^- - I^-$ должна уменьшаться, поскольку константа растворимости $K_S (AgHal)$ согласно данным [7] составляет $1,8 \cdot 10^{-10}$ ($AgCl$), $5,3 \cdot 10^{-13}$ ($AgBr$) и $8,3 \cdot 10^{-17}$ (AgI). И действительно, степень усиления оптической плотности D/D^{Ag} уменьшается именно в указанной последовательности. В то же время количество любого из трех изучаемых нами галогенидов в отбеливающем растворе в концентрационных пределах (10-100 г/л) мало сказывается на степени усиления изображения.

Измерения разрешающей способности фотографических изображений на базе полученных описанным способом $Ag-GIM$ показали, что она практически не претерпевает каких-либо изменений по сравнению с таковой для первоначального серебряного фотографического изображения. В этой связи имеются все основания утверждать, что ухудшения качества фотографического изображения в результате рассмотренного здесь варианта дополнительной обработки не происходит.

Литература

1. *Свиридов, В.В.* Успехи научной фотографии / В.В. Свиридов, В.А. Кондратьев. - 1978. - Т. XXIX. - № 1. - С. 48-70.
2. *Михайлов, О.В.* // Журн. науч. и прикл. фотокинематографии. - 1991. - Т. 34. - № 3. - С. 344-355.
3. *Mikhailov, O.V.* // J. Coord. Chem. - 1999. - V. 47. - № 1. - P. 31-58.
4. ОСТ 6-17-54-80 «Материалы фотографические черно-белые на прозрачной основе. Метод рентгеносенситометрического испытания рентгенографических и флюорографических пленок. - М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1980.
5. *Яцимирский, К.Б.* Константы нестойкости комплексных соединений / К.Б. Яцимирский, В.П. Васильев. М.: Изд. АН СССР, 1959.
6. *Костромина Н.А.* Химия координационных соединений / Н.А. Костромина. В.Н., Кумок, Н.А. Скорик. - М.: Высшая школа, 1990. - 432 с.
7. *Лурье, Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1980. - 447 с.

© **А. В. Кондаков** – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КГТУ;
О. В. Михайлов – д-р хим. наук, профессор той же кафедры; **Р. И. Крикуненко** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КГТУ.